

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-51117

(43)公開日 平成6年(1994)2月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30		9018-2K		
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	7408-2K		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-205522

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(71)出願人 000224101

藤森工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号

(72)発明者 高橋 信一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 羽仁 勉

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶ディスプレイ用偏光フィルム

(57)【要約】

【目的】 耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性、低複屈折性などに優れ、粘着剤との密着性、粘着剤に対する耐久性に優れた液晶ディスプレイ用偏光フィルムを提供すること。

【構成】 偏光膜の少なくとも一面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層した液晶ディスプレイ用偏光フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光膜の少なくとも一面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層した液晶ディスプレイ用偏光フィルム。

【請求項2】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートが溶液流延法により製造されたものである請求項1記載の液晶ディスプレイ用偏光フィルム。

【請求項3】 偏光膜の両面に積層した2つの保護層の一方の表面、または偏光膜の保護層を積層していない面に、粘着剤層を積層した請求項1または2記載の液晶ディスプレイ用偏光フィルム。

【請求項4】 粘着剤層の上に離型膜層を積層した請求項3記載の液晶ディスプレイ用偏光フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイ用偏光フィルムに関し、さらに詳しくは、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートからなる保護層を積層した液晶ディスプレイ用偏光フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイは、一般に、液晶セル、偏光子、反射板またはバックライトなどで構成されている。液晶セルは、ガラスまたはプラスチック製の透明な基板の内向面に透明電極などを設けた2つの液晶基板、スペーサー、液晶材料等により構成され、液晶材料は2つの液晶基板間に封じ込められた構造となっている。偏光子は、通常のTN型液晶の場合、液晶セルの両面に配置される。

【0003】偏光子としては、薄膜型の偏光子（偏光膜）が使用され、耐久性や機械的強度を確保するため、その両面に各種フィルムからなる保護層が接着剤により積層されている。この積層体は、偏光フィルムまたは偏光板と呼ばれている。

【0004】偏光フィルムは、液晶セルとの界面での光の反射損失を防ぐため、透明アクリル系などの粘着剤を介して液晶基板に貼り付けられる。したがって、通常の偏光フィルムには、粘着剤層が保護層の片面に設けられており、さらに粘着剤層の保護と作業性などの観点から、粘着剤層の上に離型膜（セパレーター）が設けられている。偏光フィルムを液晶基板に接着する際には、離型膜を剥す。

【0005】偏光膜は、入射光を互いに直交する2つの偏光成分に分け、その一方のみを通過させ、他の成分を吸収または分散させる働きを有している。例えば、TN型液晶の場合、2枚の偏光膜の吸収軸を直交位または平行位に組み合わせ、その間にねじれ配向させた液晶セルを挟んで構成すると、印加電圧の有無によって光の透過、不透過が切換えられ、直交位と平行位の透過光の濃度比によりパターンが表示される。したがって、偏光度と透過率の高い偏光膜ほど性能が良好である。

【0006】最近の液晶ディスプレイでは、ほとんどの場合、透明な高分子フィルムを一定方向に分子配列し、ミセルの空隙に二色性物質を吸着させた偏光膜が使用されている。このような偏光膜の代表例としては、ポリビニルアルコール（以下、PVCと略記）・ヨウ素系、PVA・染料系、PVA・ポリビニレン系などのPVC系偏光膜、あるいはポリエーテル系偏光膜などが挙げられる。

【0007】ところが、これら汎用の偏光膜の多くは、透過軸方向に対する機械的強度が弱く、しかも熱や水分によって収縮したり、偏光機能が低下し易いため、前記したとおり、保護層が設けられている。保護層には、複屈折がないこと、透過率が高いこと、耐熱性・耐吸湿性が良好で、機械的強度が高いこと、温度・湿度の変化による収縮率が小さいこと、表面が平滑で、解像度が高いこと、粘着剤との密着性が良好であること、外観性に優れていること、などの性能が要求される。そして、従来、保護層としては、低複屈折性と外観性の良好なセルローストリアセート（以下、TACと略記）の溶液流延フィルムが主として使用されている。

【0008】しかし、例えば、偏光基体を構成するPVCフィルムの水蒸気透過度が $25\mu\text{m}$ の厚さで、 25°C 、 $90\%\text{RH}$ の環境下、 $1000\sim1200\text{g}/\text{m}^2\cdot24\text{hr}$ 程度であるのに対して、保護層のTACフィルムは、同じ条件で $700\text{g}/\text{m}^2\cdot24\text{hr}$ 程度の水蒸気透過度を有しており、防湿性が不十分である。したがって、TACフィルムを保護層とする偏光フィルムは、高温高湿での耐久性に乏しく、例えば、 80°C 、 $90\%\text{RH}$ の環境下では100時間以下で劣化し、偏光性能が急激に低下してしまう。

【0009】TACフィルムは、ガスバリアー性も不十分であり、透過した酸素によってヨウ素や染料などの二色性物質が変質し易い。また、TACフィルムには、製膜するために可塑剤が添加されているので、耐熱性が充分ではない。さらに、TACフィルムは、引張強度が $6\sim11\text{kg}/\text{mm}^2$ 程度しかなく、物理的強度が不足している。したがって、TACフィルムは、 $40\mu\text{m}$ 以下の薄膜では強度および耐久性が低いため、通常 $80\mu\text{m}$ の厚さのものが使用されている。

【0010】TACフィルムは、光弾性係数が大きいため、外力が加わったり、成形時の残留応力がある場合には複屈折が大きくなり易い。そのため、TACフィルムは、低複屈折性と外観性が良好で、残留応力が小さな溶液流延法でしか製造できなかった。

【0011】偏光膜は、粘着剤層を介して液晶基板や位相板等に積層されるが、TACフィルムと粘着剤との密着性には問題があり、水分によるハガレや熱によってTACフィルムと粘着剤層との間にトンネルと呼ばれる空気の泡が発生し易い。また、TACフィルムにアクリル酸を含有する粘着剤層を積層すると、アクリル酸によりTACフィルムが分解するという問題もある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性、低複屈折性などに優れ、粘着剤との密着性、粘着剤に対する耐久性に優れた液晶ディスプレイ用偏光フィルムを提供することにある。

【0013】本発明者らは、前記従来技術の有する問題を克服するために鋭意研究した結果、偏光膜の少なくとも片面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層した偏光フィルムが、液晶ディスプレイ用偏光フィルムとして優れた性質を有していることを見出し、その知見に基づいて本発明を完成するに到った。

【0014】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、偏光膜の少なくとも片面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層したことを特徴とする液晶ディスプレイ用偏光フィルムが提供される。以下、本発明について詳述する。

【0015】（偏光膜）本発明に使用する偏光膜は、偏光子としての機能を有するものであれば、特に限定されない。例えば、PVA・ヨウ素系偏光膜、PVA系フィルムに二色性染料を吸着配向させた染料系偏光膜、また、PVA系フィルムより脱水反応を誘起させたり、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸反応により、ポリエンを形成させたポリエン系偏光膜、分子内にカチオン基を含有する変性PVAからなるPVA系フィルムの表面および/または内部に二色性染料を有する偏光膜などが挙げられる。

【0016】偏光膜の製造方法も特に限定されない。例えば、PVA系フィルムを延伸後ヨウ素イオンを吸着させる方法、PVA系フィルムを二色性染料による染色後延伸する方法、PVA系フィルムを延伸後二色性染料で染色する方法、二色性染料をPVA系フィルムに印刷後延伸する方法、PVA系フィルムを延伸後二色性染料を印刷する方法などの公知の方法が挙げられる。より具体的には、ヨウ素をヨウ化カリウム溶液に溶解して、高次のヨウ素イオンを作り、このイオンをPVAフィルムに吸着させて延伸し、次いで1~4%ホウ酸水溶液に浴温度30~40℃で浸漬して偏光膜を製造する方法、あるいはPVAフィルムを同様にホウ酸処理して一軸方向に3~7倍程度延伸し、0.05~5%の二色性染料水溶液に浴温度30~40℃で浸漬して染料を吸着し、80~100℃で乾燥して熱固定して偏光膜を製造する方法などがある。

【0017】（熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂）本発明においては、上記偏光膜の片面または両面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂からなるシートを保護層として積層する。

【0018】本発明で使用する熱可塑性飽和ノルボルネ

ン系樹脂としては、例えば、（1）ノルボルネン系モノマーの開環（共）重合体を、必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なった後に、水素添加した樹脂、（2）ノルボルネン系モノマーを付加型重合させた樹脂、（3）ノルボルネン系モノマーとエチレンや α -オレフィンなどのオレフィン系モノマーと付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。重合方法および水素添加方法は、常法により行なうことができる。

【0019】ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等、これらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-クロロ-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-シアノー-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジル-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-メトキシカルボニル-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3~4量体、例えば、4,9:5,8-ジメタノー-3a,4,4a,5,8,8a,9,9a-オクタヒドロ-1H-ベンゾインデン、4,11:5,10:6,9-トリメタノー-3a,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a,11,11a-ドデカヒドロ-1H-シクロペンタアントラセン；等が挙げられる。

【0020】本発明においては、本発明の目的を損わない範囲内において、開環重合可能な他のシクロオレフィン類を併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき反応性の二重結合を1個有する化合物が例示される。

【0021】本発明で使用する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、トルエン溶媒によるゲル・パーミエーショ

ン・クロマトグラフ (GPC) 法で測定した数平均分子量が通常 25,000~100,000、好ましくは 30,000~80,000、より好ましくは 35,000~70,000 の範囲のものである。数平均分子量が小さすぎると物理的強度が劣り、大きすぎると成形の際の操作性が悪くなる。

【0022】熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂がノルボルネン系モノマーの開環重合体を水素添加して得られるものである場合、水素添加率は、耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、通常 90%以上、好ましくは 95% 以上、より好ましくは、99%以上とする。

【0023】熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、透明性、耐熱性、耐湿性、物理的強度、粘着剤との密着性、粘着剤に対する耐久性等に優れている。厚み 25 μ m のシートで、吸湿性は通常 0.05%以下、好ましくは 0.01%以下、水蒸気透過度が 25℃、90%RH の環境下で 20 g/m²・24 hr 以下のものが容易に得ることができる。また、その光弾性係数は、3~9×10⁻¹⁵ cm²/dyne と小さいため、外力がかかったり、残留応力があってもレターデーションへの影響が小さく、光学的に均一なフィルムの製造に好適である。

【0024】本発明で用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂には、所望により、フェノール系やリン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を添加してもよい。特に、液晶は、通常、紫外線により劣化するので、ほかに紫外線防護フィルターを積層するなどの防護手段を取らない場合は、紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、アクリルニトリル系紫外線吸収剤などを用いることができ、それらの中でもベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、添加量は、通常 10~100,000 ppm、好ましくは 100~10,000 ppm である。また、溶液流延法によりシートを作製する場合は、表面粗さを小さくするため、レベリング剤の添加が好ましい。レベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましく、添加量は、通常 5~50,000 ppm、好ましくは 10~20,000 ppm である。

【0025】(シートの成形) 本発明で用いる保護層は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のシートである。この保護層としての熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のシートは溶液流延法で作製することが好ましいが、光弾性係数が小さい樹脂であるため、TAC の場合とは異なり、溶融成形法でシートを作製しても、十分に複屈折の小さなシートが得られる。

【0026】1. 溶液流延法

熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を溶液流延するために

は、該樹脂を溶媒に溶解する。使用する溶媒は、沸点が 100℃以上のものが好ましく、120℃以上のものがより好ましい。特に、25℃において固形分濃度 10 重量%以上としても、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を均一に溶解できる溶媒が好ましい。

【0027】このような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、トリメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、クロロベンゼン等が挙げられ、その中でもキシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼンが好ましい。

【0028】また、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を溶解する限りにおいて、これらの溶媒に、シクロヘキサン、クロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフランやジオキサン等の環状エーテル、あるいはn-ヘキサンやn-オクタン等の直鎖の炭化水素等を含有させてもよい。

【0029】これらの条件を良好に満たすものとしては、沸点が 100℃以上のキシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤を 50%以上含有するものがある。

【0030】流延に用いる溶液中の樹脂濃度は、通常 5~60 重量%、好ましくは 10~50 重量%、より好ましくは 20~45 重量%である。樹脂の濃度が低すぎると粘度が低いためシートの厚さの調整が困難であり、濃度が高すぎると粘度が高いため製膜性が悪く、また、外観性のよいフィルムが得られない。

【0031】樹脂溶液を流延する方法は、特に限定されず、一般の溶液流延法を用いることができる。具体的には、樹脂溶液をバーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、メイアバー、ロールコート、ダイコートなどを用いて、ポリエチレンテレフタレートなどの耐熱材料、スチールベルト、金属箔などの平板またはロール上に流延する方法を挙げることができる。

【0032】溶液流延法により作成したシートは、乾燥して、残留溶媒濃度 2 重量%以下とする。残留溶媒濃度が高すぎると耐熱性が悪く、また、高温環境下での使用において、残留していた溶媒が蒸発し、周囲に悪影響を与えたり、変形の原因となったりする。

【0033】シートは、通常、2段階に分けて乾燥することが好ましい。まず、第1段階の乾燥として、平板またはロール上のシートを 30~100℃、好ましくは 40~80℃の温度範囲で残留溶媒濃度が 10 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下になるまで乾燥する。この場合、乾燥温度が高すぎると、溶媒の揮発に際し、シートが発泡する。

【0034】次いで、平板またはロールからシートを剥離し、第2段階の乾燥として、室温から 60℃以上、好ましくは 70℃から樹脂のガラス転移温度 (T_g) までの温度範囲に昇温させ、残留溶媒濃度が 2 重量%以下、好ましくは 1 重量%以下、より好ましくは 0.5 重量%以下になるまで乾燥する。

【0035】乾燥温度が低すぎると乾燥が進まず、温度

が高すぎると、発泡する。第1段階の乾燥を行ない、乾燥終了後にシートを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行なっても、あるいは第1段階の乾燥後、一旦冷却してシートを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行なってもよい。

【0036】2. 溶融成形法

溶融成形法でシートを作製する場合は、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。中でも、厚さムラが小さく、10～500 μ m程度の厚さに加工し易く、かつ、レターデーションの絶対値およびそのバラツキを小さくできるTダイを用いた溶融押出法が好ましい。

【0037】溶融成形法の条件は、同程度のガラス転移温度(T_g)を有する光学材料に用いられる一般的な条件と同様である。例えば、Tダイを用いる溶融押出法では、樹脂温度240～300℃程度で、引き取りロールの温度を100～150℃程度の比較的高温として、樹脂シートを徐冷できる条件を選択することが好ましい。また、ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、ダイには滞留部が極力少なくなるような構造が必要であり、ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

【0038】(シート)シートの厚さは、通常5～500 μ m、好ましくは10～150 μ m、さらに好ましくは20～100 μ mである。シートの厚さが薄すぎると、強度が低下する。逆に、シートが厚すぎると、透明性が劣り、複屈折性が高くなり、外観性が低下し、さらに溶液流延法でシートを作製した場合には乾燥が困難である。しかし、TACフィルムの場合は十分な耐湿性と強度を持たせるために、通常80 μ m以上の厚みを必要としたのに対し、熱可塑性ノルボルネン系樹脂シートは、30 μ m程度の厚みがあれば、厚み80 μ mのTACフィルムと同等以上の耐湿性、耐熱性、および強度を持たせることができ、薄くても保護層として十分に機能し、視覚依存性も良好である。

【0039】シートの厚さムラは、全面において平均厚さの±5%以内、好ましくは±3%以内、より好ましくは±2%以内である。シートの厚さムラが大きいと画像の歪みやレターデーションのバラツキなどの原因となり、液晶ディスプレイ用の偏光フィルムの保護層として好ましくない。

【0040】このシートの光線透過性は80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。

【0041】このシートの耐熱性は、溶液流延法で作製した場合は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の種類と用いた溶媒の種類、残留溶媒濃度によって決定される。残留溶媒濃度が高いほど、耐熱性は低下する。シートを形成する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂は、ガラス転

移温度(T_g)が通常90℃以上、好ましくは110℃以上、特に好ましくは120℃以上であることが望ましい。

【0042】(液晶ディスプレイ用偏光フィルム)本発明の液晶ディスプレイ用偏光フィルムは、偏光膜の少なくとも一面に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層したものである。片面のみ保護層を有する場合は、液晶ディスプレイの周囲の湿度から偏光膜を保護するため、液晶ディスプレイの製造においては、保護層が偏光膜より外側になるようにする必要がある。しかし、液晶ディスプレイの製造前の偏光フィルムの品質維持や、製造工程における偏光膜の吸湿防止、加熱などによる偏光度低下の防止、傷からの保護のために、保護層を両面に積層することが好ましい。なお、一方の面に従来公知の材料からなる保護層を設けてもよい。

【0043】偏光膜に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを積層するには、通常、粘着剤や接着剤を用い、その粘着剤や接着剤に適した接着方法で行なわれる。

【0044】粘着剤としては、透明性に優れ、複屈折などが小さく、薄い層として用いても十分に粘着力を発揮できるものが好ましい。そのような粘着剤としては、例えば、天然ゴム、合成ゴム・エラストマー、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアクリレート、変性ポリオレフィン系樹脂系粘着剤等や、これらにイソシアネート等の硬化剤を添加した硬化型粘着剤が挙げられ、特に、ポリオレフィンフォームやポリエステルフィルムの接着等に用いられる粘着剤の内、硬化型粘着剤が好ましい。

【0045】また、接着剤としては、ポリエチレンやポリプロピレン等の接着等に用いられる接着剤であれば、偏光膜に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを積層するのに用いることができる。例えば、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアネート樹脂溶液を混合するドライラミネート用接着剤、スチレンブタジエンゴム系接着剤、エポキシ系二液硬化型接着剤、例えば、エポキシ樹脂とポリチオールとの二液からなるもの、エポキシ樹脂とポリアミドの二液からなるものなどを用いることができ、特に溶剤型接着剤、エポキシ系二液硬化型接着剤が好ましく、透明のものが好ましい。接着剤によっては、適当な接着用プライマーを用いることで接着力を向上させることができるものがあり、そのような接着剤を用いる場合は接着プライマーを用いることが好ましい。

【0046】さらに、主として液晶ディスプレイ用の偏光フィルムにおいては、通常、液晶基板や液晶基板に積層された透明電極層への積層の作業性を改良するため、両面に保護層を有する場合は片面の保護層に、片面に保護層を有する場合は保護層を有さない面に、粘着剤層を積層しておくことが好ましい。

【0047】粘着剤としては、前述のような粘着剤を用いることができるが、粘着剤層を積層後すぐに液晶基板

等に積層しない場合は、硬化型粘着剤は好ましくない。また、粘着剤層を設ける場合には、液晶ディスプレイの製造前に偏光フィルムが周囲の物と粘着しないように、通常、さらに離型紙または離型フィルム等の離型膜等を表面に積層しておくことが好ましい。粘着剤層の厚みは、通常5〜40 μ mが適当である。

【0048】なお、通常は上記のように、偏光フィルムを製造してから液晶基板等に積層して製造するが、例えば、液晶基板等に粘着剤層を介して偏光膜を積層してから、接着剤で保護層を積層する方法などにより液晶基板等と一体になった偏光フィルムを製造することもできる。

【0049】

【実施例】以下に参考例、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の例において、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0050】以下の例において、物性の測定方法は次のとおりである。

(1) 数平均分子量は、トルエンを溶媒とするGPC法により測定した。

(2) 水素添加率は、 ^1H -NMRにより測定した。

(3) ガラス転移温度(T_g)は、DSC法により測定した。

(4) レターデーションは、波長550nmのベレク・コンペンセーターにより測定した。

(5) シートおよびフィルムの厚さは、ダイヤル式厚さゲージにより測定した。

(6) 光線透過率は、分光光度計により、波長400〜700nmの範囲について波長を連続的に変化させて測定し、最小の透過率を光線透過率とした。

(7) シートの残留溶媒濃度は、温度200℃のガスクロマトグラフィーにより測定した。

【0051】【参考例1】6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(以下、MTDと略記)に、重合触媒としてトリエチルアルミニウムの15%シクロヘキサン溶液10部、トリエチルアミン5部、および四塩化チタンの20%シクロヘキサン溶液10部を添加して、シクロヘキサン中で開環重合し、得られた開環重合体をニッケル触媒で水素添加してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をイソプロピルアルコール中で凝固させ、乾燥し、粉末状の樹脂を得た。この樹脂の数平均分子量は40, 000、水素添加率は99.8%以上、 T_g は142℃であった。

【0052】【実施例1】参考例1で得た樹脂15gをキシレン85gに溶解し、これにレベリング剤(フローラード FC-430、住友スリーエム)500ppmと、紫外線安定剤(Viosorb 80、共同製薬)

300ppmを添加して、樹脂溶液組成物を得た。この樹脂溶液組成物を表面研磨されたガラス板上にたらし、これをバーコーターにより幅約300mm、長さ500mmに適量を流延した。これを第1段階の乾燥として、ガラス板ごと空気還流型のオープン中で20℃から50℃まで20分かけて昇温させて乾燥させた。次いで、第2段階の乾燥として、樹脂膜をガラス板から剥離し、90℃のオープンで30分乾燥し、室温に冷却後、周囲10mm幅を切り落としてシートを得た。このシートの残留溶媒濃度は1.2重量%であった。

【0053】このシートの表面を肉眼および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、キズなどは観察されなかった。 T_g は138℃、平均厚さは80 μ mで厚さムラは最大でも $\pm 4\mu$ m以下、光線透過率は91.0%、レターデーション値の絶対値は全面で3nm以下であった。このシートの水蒸気透過度は25℃、90%RHの環境下で3.0g/m²・24hr(25 μ mの厚さに換算して約12g/m²・24hr)であった。

【0054】ヨウ素を吸着させて延伸したPVA製偏光膜(厚さ約100 μ m)の両面に、スチレンブタジエンゴム系接着剤(Scotch 3M 用途別接着剤 プラスチック、住友スリーエム株式会社)を用いて厚さ80 μ mの熱可塑性ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層した。

【0055】さらに、片面に厚さ約8 μ mの粘着剤(ダイアボンドDA 753、ノガワケミカル製)を介して、厚さ1.2mmのガラス基板に積層した。

【0056】湿度90%、温度80℃、1時間と、温度-20℃、1時間のヒートサイクルテストを200サイクル繰り返したが、異常は認められなかった。

【0057】【比較例1】実施例1で用いたのと同じ偏光膜の両面にドライラミネート用接着剤(AD-329 A/B、ノガワケミカル製)を用いて厚さ80 μ mのTACのシート(水蒸気透過率は25℃、90%RHの環境下で210g/m²・24hr)を保護層として積層した。

【0058】さらに、片面に厚さ約8 μ mの粘着剤(ダイアボンドDA 753)を介して、厚さ1.2mmのガラス基板に積層した。

【0059】湿度90%、温度80℃、1時間と、温度-20℃、1時間のヒートサイクルテストを200サイクル繰り返したところ、偏光度が50%以下に低下し、粘着剤層と保護層の間にトンネルと呼ばれる泡が発生した。

【0060】【実施例2】参考例1で得た樹脂15gをキシレン85gに溶解し、これにレベリング剤(フローラード FC-430)500ppm、紫外線安定剤(Viosorb 80)300ppmを添加して、樹脂溶液組成物を得た。この樹脂溶液組成物を表面研磨されたガラス板上にたらし、これをバーコーターにより幅約3

00 mm、長さ500 mmに適量を流延した。これを第1段階の乾燥としてガラス板ごと空気還流型のオープン中で25℃から60℃まで15分かけて昇温させて乾燥させた。次いで、第2段階の乾燥として、樹脂膜をガラス板から剥離し、90℃のオープンで10分乾燥し、室温に冷却後、周囲10 mm幅を切り落としてシートを得た。このシートの残留溶媒濃度は測定限界である0.10重量%以下であった。

【0061】このシートの表面を目視および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、キズなどは観察されなかった。Tgは139℃、平均厚さは30 μmで厚さムラは最大でも±4 μm以下、光線透過率は91.2%、レターデーション値の絶対値は全面で3 nm以下であった。このシートの水蒸気透過度は25℃、90%RHの環境下で9.5 g/m²・24 hr (25 μmの厚さに換算して約11 g/m²・24 hr)であった。

【0062】実施例1で用いたのと同じ偏光膜の両面にエポキシ系二液硬化型接着剤（ハイスーパー30、セメダイン株式会社）を用いて、接着面に接着用プライマー（ユニストールP、三井石油化学工業株式会社）を薄く*20

*塗布した後、この厚さ30 μmの熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂シートを保護層として積層した。

【0063】さらに、片面に厚さ約8 μmの粘着剤（ダイアボンドDA 753）を介して、厚さ1.2 mmのガラス基板に積層した。

【0064】湿度90%、温度80℃、1時間と、温度-20℃、1時間のヒートサイクルテストを200サイクル繰り返したが、異常は認められなかった。

【0065】

10 【発明の効果】本発明によれば、耐水性、耐湿性、物理的強度、耐熱性、透明性、低複屈折性、粘着剤との密着性、粘着剤に対する耐久性などに優れた偏光フィルムが提供される。本発明の偏光フィルムを粘着剤層を介して液晶基板等に積層した場合は、保護層と粘着剤層の馴染みがよいことから、偏光フィルムの保護層と粘着剤層の間に泡が発生しにくい。また、液晶は水分があると機能しなくなるが、本発明の偏光フィルムを用いた液晶ディスプレイにおいては、防湿性に優れていることから液晶が水分に侵され難く、寿命が延びる。

フロントページの続き

(72)発明者 夏梅 伊男
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 市川 林次郎
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号
藤森工業株式会社内

(72)発明者 橋本 堅治
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号
藤森工業株式会社内